

11.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 7 6 6 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 7 6 6 3]

出 願 人 合 資 会 社 京 都 イ ン ス ツ ル メ ン ツ
Applicant(s):

REC'D 30 OCT 2003

WIPO

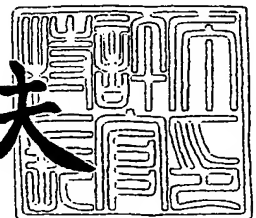
FOT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日 .

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 M-001

【提出日】 平成14年 9月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 17番地 (財) 京都高度技術研究所内

 【氏名】 木村 邦子

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内

 【氏名】 小林 圭

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内

 【氏名】 山田 啓文

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内

 【氏名】 堀内 俊寿

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内

 【氏名】 石田 謙司

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内

 【氏名】 松重 和美

【特許出願人】

 【住所又は居所】 京都府京都市左京区一乗寺赤ノ宮町 19番地

 【氏名又は名称】 合資会社京都インスツルメンツ

【代理人】

【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 番地 (財) 京都高度技術研究所内

【氏名又は名称】 諏澤 脩

【電話番号】 075-315-3638

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分に、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えることにより、膜の構造を制御するようにした薄膜の製造方法。

【請求項 2】 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分について、その膜温度を非晶部のガラス転移温度以上に設定した上で、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えることにより、膜の構造を制御するようにした薄膜の製造方法。

【請求項 3】 膜に加える力が、鋭利な先端形状を有する部材による力のみであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 4】 膜に加える力が、鋭利な先端形状を有する部材による力に加えて、電界を印加することによる電氣的な力及び磁界を印加することによる磁氣的な力のいずれか一方又は両方を作用させるものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 5】 薄膜を基板上に形成することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 6】 鋭利な先端形状を有する部材として、原子間力顕微鏡を用いることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 7】 鋭利な先端形状を有する部材を複数設置し、膜の数カ所を並列に処理するようにした請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 8】 膜を多層とし、全部の層又は一部の層に請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の薄膜の製造方法を施すようにしたことを特徴とする、多層薄膜の製造方法。

【請求項 9】 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分に、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えられることにより、構造が制御された薄膜。

【請求項 10】 膜を構成する結晶の結晶構造が制御されていることを特徴

とする、請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 11】 膜を構成する結晶の配列方向が制御されていることを特徴とする、請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 12】 結晶内の分子の配列方向が制御されていることを特徴とする、請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 13】 膜を構成する結晶が請求項 10、請求項 11 及び請求項 12 に記載の特徴のうち 2 つ又は 3 つの組み合わせであることを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 14】 膜が基板上に形成されていることを特徴とする、請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の薄膜。

【請求項 15】 膜が多層で構成されており、その全部の層又は一部の層に請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の薄膜の製造方法が施されることにより、請求項 9 ～ 14 のいずれかに記載の構造が制御されていることを特徴とする、多層薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メモリ分野など高密度化、高集積化が要求される分野で用いられる機能性の薄膜の構造を制御するようにした薄膜の製造方法に関する。また、構造を制御して製造された薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体メモリ、光メモリなど、メモリ分野を中心に高密度化、高集積化が要求されている。特に、半導体メモリではチップ内の加工サイズがフォトリソグラフィ技術の加工限界に近づいているため、それに代わるより高精細で高精度な新しい加工技術が望まれている。このようなメモリ部材の高精細化に伴い、当然のことながらその駆動装置、読み出しおよび書き込み用ヘッドなどの周辺装置や部品、部材にも高集積化が要求されてくる。しかも、高精細化が進むにつれ、これまでのように大面積で作製した機能性の部材を切り出し、加工して部品上に搭載す

ることは困難になってくる。

これらの技術に代わって、広い面積の部材の任意の微細な範囲を加工処理することにより新しい構造を構築する技術が注目されている。これにより、要求される機能を必要な部位だけに発現させることが可能になってくる。本発明はこのような高精細化、高集積化に伴って必要となる非常に薄い膜の非常に微細な任意の位置の構造を制御および構築して、必要な機能を発現させる技術に関するものである。

【0003】

近年、有機材料や無機材料を用いて機能性の薄膜が数多く開発され、実用に使われている。一例を挙げると、有機材料では光学的な異方性を有する高分子フィルム、誘電的および光学的な異方性を有する液晶性高分子や液晶オリゴマーフィルムおよび低分子液晶と高分子の複合フィルム、さらには強誘電性高分子フィルムなどが知られている。一方、無機材料においても導電性や強誘電性の金属酸化物薄膜などが開発されている。これらの機能性薄膜は、有機材料においては多くのが、スピナー、バーコーター、スリットダイなどの塗布装置を用いて溶液を基板上に薄く塗布した後、溶媒を蒸発させる、いわゆる湿式製膜法により作製されている。また、これらの有機材料を基板上に直接蒸着またはスパッタリングする乾式製膜法も用いられている。また、無機材料においては上記の蒸着法のほか、ゾルゲル法による製膜も広く行われている。これらの薄膜は製膜途中または製膜後にその構造を制御することにより初めて上記のような機能を発現するか、もしくはその機能が向上する場合が多い。

薄膜の構造制御は、一般に、予め基板表面に微細な構造を付与した後に基板上に製膜することによりエピタキシャルに膜構造を制御する方法や膜に機械的な力を加えることにより膜の微細構造を制御する方法が取られている。最もよく知られる前者の例としては低分子液晶膜のための配向処理が挙げられる。これは予め表面に微細な溝状の構造などの凹凸構造を形成した基板上に液晶膜を形成することにより液晶分子を溝構造に沿って配列させる技術である。また、後者の例としては高分子フィルムの延伸処理が広く用いられている。こちらは高分子フィルムを1つの軸方向または2つの軸方向に力学的な力を加えて2～5倍程度に引き伸

ばすことにより力の方向に分子鎖を揃える技術である。延伸処理により分子鎖の方向が揃うため、膜の結晶化度を向上することができる。また、フィルム内の結晶を大きく成長させ、その方位を揃えることも可能である。

【0004】

上記のような手法を用いてフィルム内に含まれる分子や微結晶の方向を制御することにより下記のような機能を付与することができる。まず、屈折率に異方性を有する分子を一方向に揃えて配列させた場合には屈折率に異方性を有する膜を得ることができる。さらに進んで、このような分子を各位置において精細に制御された方向に配列させることにより、光の波面を精細に制御できる光学位相フィルムを得ることができる。このような光学位相フィルムはディスプレイの分野では視野角を拡大するための位相フィルタとして無くてはならないものである。また、光通信用のフィルタや光演算処理装置に用いられるフィルタに非常に有用である。

膜の構造制御はフィルムの力学的な性質も制御することができる。例えば、一般に高分子の分子鎖を一方向に揃えて配列した場合、分子鎖方向の弾性率はそれに直交する方向よりも高くなる。従って、延伸処理などによって分子鎖の方向を揃えた場合、弾性率に異方性を有する膜を得ることができる。また、一般には弾性率の異方性に伴い音速も異方性となる。これらの性質は各種構造体や表面波フィルタに応用することができる。

【0005】

【従来技術の問題点】

上記の様に膜の構造制御は非常に有用であり、その応用範囲も広い。しかし、上記の手法はいずれもバルク材料における構造制御方法である。例えば、高分子フィルムの延伸処理においては膜厚に対する膜厚ムラの割合や張力の均一性が大きく影響するため、薄膜では膜が破壊され易く、現時点では膜厚1000nm以下の膜には適用できない。また、電界や磁界による構造制御においては、従来の手法では薄膜の膜面全体を一様に構造制御することは可能であるが、膜面内の任意の位置における極微小な領域のみの構造を制御することは困難である。低分子液晶のための配向処理においても一般には基板の広い面積に均一な凹凸構造が形

成されている。一部にはフォトリソグラフィ技術を用いて基板表面の複数の領域にそれぞれ異なる凹凸形状を形成することも行われているが、フォトリソグラフィで形成する限りは配向処理される領域の大きさとして1000nm角以下は困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は鋭利な先端形状を有する部材を用いることにより上記のような従来技術の限界を打ち破り、任意の微小な領域のみを構造制御する全く新しい薄膜の製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記のような技術的背景に鑑み考案されたまったく新しい微細加工技術である。

本発明は、具体的には、

(1) 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分に、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えることにより、膜の構造を制御するようにした薄膜の製造方法。

(2) 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分について、その膜温度を非晶部のガラス転移温度以上に設定した上で、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えることにより、膜の構造を制御するようにした薄膜の製造方法。

(3) 膜に加える力が、鋭利な先端形状を有する部材による応力のみであることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の薄膜の製造方法。

(4) 膜に加える力が、鋭利な先端形状を有する部材による力に加えて、電界を印加することによる電氣的な力及び磁界を印加することによる磁氣的な力のいずれか一方又は両方を作用させるものであることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の薄膜の製造方法。

(5) 薄膜を基板上に形成することを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

(6) 鋭利な先端形状を有する部材として、原子間力顕微鏡の探針を用いることを特徴とする、(1)～(5)のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

(7) 鋭利な先端形状を有する部材を複数設置し、膜の数カ所を並列に処理するようにした(1)～(6)のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

(8) 膜を多層とし、全部の層又は一部の層に(1)～(7)のいずれかに記載の薄膜の製造方法を施すようにしたことを特徴とする、多層薄膜の製造方法。

(9) 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分に、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えられることにより、構造が制御された薄膜。

(10) 膜を構成する結晶の結晶構造が制御されていることを特徴とする、(9)に記載の薄膜。

(11) 膜を構成する結晶の配列方向が制御されていることを特徴とする、(9)に記載の薄膜。

(12) 結晶内の分子の配列方向が制御されていることを特徴とする、(9)に記載の薄膜。

(13) 膜を構成する結晶が(10)、(11)及び(12)に記載の特徴のうち2つ又は3つの組み合わせであることを特徴とする(9)に記載の薄膜。

(14) 膜が基板上に形成されていることを特徴とする、(9)～(13)のいずれかに記載の薄膜。

(15) 膜が多層で構成されており、その全部の層又は一部の層に(1)～(8)のいずれかに記載の薄膜の製造方法が施されることにより、(9)～(14)のいずれかに記載の構造が制御されていることを特徴とする、多層薄膜。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の技術的な内容をより詳細に説明する。説明の簡便化を図る目的から、以下、本発明で用いられる鋭利な先端形状を有する部材のひとつとして原子間力顕微鏡の探針を例に挙げて、本発明の技術を説明する。

原子間力顕微鏡を用いて薄膜表面を走査することにより薄膜は顕微鏡の探針を介して膜面に垂直な方向と探針の走査方向に力学的な力を受ける。これら2つの成分の力の大きさは原子間力顕微鏡の種類および動作モードにより異なるが、本

発明はこの力を利用して薄膜の構造を制御する技術である。具体的には、原子間力顕微鏡の探針を用いて薄膜の表面に垂直方向に適切な大きさの力を加えながら膜面方向に適切な速度で走査することにより走査方向にも適切な力を加えることができる。これらの力を利用して薄膜を形成する微結晶または分子そのものを探針の走査方向に規則正しく配列させる技術である。

本発明においては原子間力顕微鏡の探針を用いて微結晶または分子を配列させるため、膜厚 1000 nm 以下の薄膜であってもその構造制御が可能である。また、構造制御を行う微小領域の面積として、小さいものでは 1 nm^2 の領域の制御を行うことが可能である。また、大きな領域としては、1つの探針を用いて1回に走査できる面積は大きくても 10^5 nm^2 以下であるが、複数回に分けて走査したり、複数の探針を用いて同時に走査することにより数mm角以上の大きな領域における制御も可能になる。また、複数の領域間の距離や位置も上記の1回に走査できる範囲内の領域においては 10 nm 以内の精度で位置決めすることができる。また、本発明は膜厚 1000 nm 以下の薄膜に限らず、膜厚 1000 nm 以上、より厚くは膜厚 $10 \mu\text{m}$ 以上の厚膜の表層部分のみの構造を制御することも可能である。さらに、2次元の加工に留まらず、以下に示す方法により3次元における構造制御も行うことができる。即ち、後述の手段により基板上に1層の薄膜を形成し、本発明の技術を用いて構造制御を行った後、その上に新しく1層の薄膜を重ねて形成し、本発明の技術を用いて構造制御を行う。この工程を複数回繰り返すことにより3次元における構造制御も行うことができる。

先に既に述べたように、分子または微結晶を規則正しく配列させることにより光学的または誘電的または力学的な性質を制御し、これらの特性に異方性を発現させることが可能である。しかも、本発明の技術を用いることにより、上記の様に1つの薄膜内に複数の微小な領域を設置でき、しかも、それらの領域における光学的または誘電的または力学的な性質をそれぞれ独立に制御することが可能である。

【0009】

この技術では原子間力顕微鏡を用いることにより薄膜内の任意の位置において任意の大きさの微小領域に存在する分子や微結晶を走査方向に規則的に配列させ

ることができる。これらの微小領域は1つの薄膜内に複数形成させることが可能である。また、原子間力顕微鏡の走査方向は任意に選択できるため、上記の複数の領域における分子または微結晶の配列方向をそれぞれ独立に選択することも可能である。従って、本発明の技術を用いることにより1つの薄膜内に複数の微小な機能性の領域を形成することができる。しかも、それらの領域の特性を独立に制御することが可能である。従って、本発明の技術を用いることにより、光学的性質または誘電的性質または力学的性質において異なる特性を有する複数の微小領域を1つの薄膜内に集積化することが可能になる。

【0010】

本発明の技術を用いて構造を制御できる薄膜は有機材料で構成されていても無機材料で構成されていても良い。無機材料としては金属薄膜および金属や金属酸化物で構成されたセラミック薄膜が本発明の技術に最も適した材料であるが、これ以外の材料で形成された薄膜を用いることは可能であり、上記の材料に限定されない。有機薄膜の場合は高分子、オリゴマー、低分子のいずれで構成されていてもよい。これらの材料を溶媒に溶かして基板上にスピナー、バーコーター、スリットダイなどの塗布装置を用いて薄く塗布した後、溶媒を蒸発させる湿式製膜法により製膜したものを用いることができる。また、これらの有機材料を基板上に直接蒸着またはスパッタリングする乾式製膜法も用いて製膜しても良い。無機材料の場合は基板上に直接蒸着またはスパッタリングする乾式製膜法が一般的である。ただし、セラミック材料の場合はゾルゲル法による湿式製膜も行われている。

製膜された膜は非晶性の材料ではいわゆるアモルファスの形態をとる。また、結晶性の材料の場合は製膜された膜が多数の微結晶で構成される場合がある。さらに、アモルファス状態の中に微結晶が点在している場合もある。これらのいずれの状態の膜に対しても本発明の技術を適用することができる。

【0011】

本発明の技術を用いて構造制御できる高分子材料としては以下に示すものが挙げられる。熱可塑性の高分子ではポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリオレフィン樹脂である4-メチルペンテン-1樹脂やポリブテン-1樹脂、ポリ

ビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化エチレン (PTFE)、フッ化ビニリデン (PVDF)、この両者の共重合体 (P(VDF-TrFE)) などのフッ素系樹脂などを用いることができる。これらはいずれも代表的な結晶性の熱可塑性樹脂である。また、非晶性の熱可塑性樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレンなどを用いることができる。

本発明の技術を用いて構造制御できる熱硬化性の高分子としてはフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂の場合には、溶液製膜後、硬化前の低分子量の状態において構造制御を行い、その後で熱硬化することで分子が高い規則性で配列された高分子膜を実現することが可能になる。

以下に示すような耐熱性樹脂も本発明の技術を用いて構造制御することができる。ポリイミド樹脂やアラミド樹脂として知られる全芳香性ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリー p -フェニレン、ポリー p -キシレン、ポリー p -フェニレンビニレン、ポリキノリンなどが挙げられる。以上は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、耐熱性樹脂などの代表的な例を挙げたが、本発明の技術が適応可能な高分子材料は上記に限られたものではない。

【0012】

本発明の技術を適用する薄膜が高分子液晶、オリゴマー液晶、低分子液晶などの液晶性を示す材料で構成されていても良い。液晶材料としてはサーモトロピック液晶であっても、またリオトロピック液晶であっても良い。サーモトロピック液晶はさらにネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶に分かれるが、このいずれであっても良い。高分子液晶やオリゴマータイプの液晶には主鎖に剛直な芳香族環メソゲン基を有する主鎖型液晶と側鎖にこの剛直な基を有する側鎖型液晶があるがいずれのタイプの液晶にも本発明の技術を適用可能である

【0 0 1 3】

本発明は膜表面を原子間力顕微鏡の探針で走査することにより膜が受ける厚み方向および走査方向の力を利用して膜の微細構造を変化させているのは前述の通りである。この場合、非晶性の材料ではこの力を受けることにより分子が探針の走査方向に配列（分子配向）する。一方、結晶性の材料の場合は異なる3通りの配列現象が起こる。その1つは非晶性の材料と同様に結晶内の分子が走査方向に配列する現象である。この場合、分子の再配列により新しくできた結晶の結晶系は操作前と変わらず、その方向のみが変化する。2つ目は、膜が多結晶体の場合に発現する現象であるが、結晶内の分子鎖はそのまま、原子間力顕微鏡の走査により結晶全体が走査方向に配列する現象である。この場合も、当然のことながら結晶系は変化しない。多結晶体において上記のどちらの配列が優先的に発現するかは結晶内の分子と微結晶全体のどちらがより動き易い状態にあるかで決まってくる。結晶内の分子に比べて結晶全体の方がより低いエネルギーで動き易い場合にはより低い温度で原子間力顕微鏡の探針を走査することで結晶全体を走査方向に配列させることができる。この場合は、さらに高い温度で走査することにより結晶内の分子を走査方向に再配列することができる。これにより、走査前に存在した結晶は消失することになる。さらに、3つ目は、原子間力顕微鏡で走査することにより、結晶内の分子鎖が操作方向に配向するとともに、その結晶系も走査前とは変化する現象である。

【0 0 1 4】

原子間力顕微鏡の探針が及ぼす力によって膜を構成する分子または微結晶体が走査方向に配列するためには、これらが動き易いエネルギー状態になくなくてはならない。そのための補助的な手段として、膜の温度を室温以上に加温することが有効である。非晶性の材料の場合はその分子が熱運動を始める温度、即ちガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱することが有効である。一方、結晶性の材料の場合には分子鎖を走査方向に配向させる以外に微結晶体を走査方向に配列させることもできる。この場合は探針の走査によって結晶内の分子が動いてしまっては困る。そのため、分子配向の場合に比べて低温で走査することが好ましい。具体的には

、微結晶と微結晶の間に存在する非晶部のガラス転移温度以上であって、しかも結晶の融点 (T_m) より十分低い温度に設定することが有効である。一方、結晶部の分子を配向したい場合には結晶の融点付近の温度に加熱することが有効である。

【0015】

膜を形成する分子がアミノ基、アンモニウム基、水酸基、などの極性基や F や Cl などのハロゲン元素を含む場合には分子または微結晶を探針走査で動き易い状態にするための手段として膜に電界を印加することが有効である。中でも低分子の液晶では分子の短軸方向と長軸方向の誘電率に異方性を有するものが多い。そのため、電界を加えることによりその方向性を有効に揃えることが可能である。また、強誘電体においては抗電界 (E_c) 以上の電界を加えることにより膜内に含まれる自発分極の方向が反転するため、電界印加の効果は非常に大きい。

有機の強誘電体としてはフッ化ビニリデンポリマーおよびオリゴマー (PVDF)、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンのランダム共重合体 (P(VDF-TrFE))、ナイロン7、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン13などの奇数ナイロン、シアン化ビニリデンと酢酸ビニルの交互共重合体などが知られるが、これらの材料に対しては探針走査と同時に電界を印加することが非常に有効である。また、液晶材料においてもカイラルC*を有するコレステリック液晶に代表される強誘電性液晶に対しては特に電界印加の効果は大きい。これらの有機強誘電体はいずれも規則不規則型の強誘電体である。無機の強誘電体としては規則不規則型の強誘電体であるリン酸水素カリウム、ロッシェル塩、硫酸グリシン、硝酸ナトリウム、チオ尿素などの無機結晶に対して探針走査と同時に電界を印加することが非常に有効である。また、無機の変位型強誘電体としてはチタン酸バリウム結晶やチタン酸ジルコニウムやチタン酸鉛などで構成されるセラミック強誘電体に対して電界印加の併用が有効である。ただし、電界印加の併用が有効な強誘電体材料は上記のものに限られるものではなく、強誘電体材料全般に対して効力を有する。

印加する電界は直流電界、交流電界のいずれも有効である。加える電界の大きさは0 V以上で効果があるが、強誘電体の場合には抗電界 (E_c) 以上の電界を

印加することで特に大きな効果が期待できる。交流電界の場合もそのピーク値が抗電界以上である場合に特に大きな効果が期待できる。膜に垂直な電界は導電性の基板上に膜を形成し、原子間力顕微鏡の探針と導電性基板間に電圧を加えることで実現できる。また、膜面に平行な電界は予め膜表面に独立した1つ以上の電極を形成しておき、探針とそれらの電極の間に電圧を加えることで実現できる。また、2本以上の独立した探針を有する原子間力顕微鏡を用いて探針間に電圧を加えることによっても実現することができる。これらの場合、原子間力顕微鏡の探針として導電性の探針を用いる必要がある。導電性探針としては、鋭利な先端を有するSi針の表面にAu、Ag、Rhなどの導電性の高い金属をスパッタリングしたもの、針を形成するSi材料に多量のPなどの不純物をドーピングしたものなどを用いることができる。

【0016】

膜を形成する分子が磁気双極子を有する場合には分子または微結晶を探針走査で動き易い状態にするための手段として膜に磁界を印加することが有効である。この場合も強磁性体においては抗磁界以上の磁界を加えることにより膜内に含まれる磁性の方向が反転するため、磁界印加の効果は大きい。膜に磁界を印加する手段として、ひとつは磁化された探針を用いることで膜に磁場を印加することができる。すなわち、Fe、Ni、Coなどの磁性金属やその化合物を探針先端にスパッタリングし、さらに磁化処理を施した探針を用いて磁場を印加することができる。この方法の場合、膜には常に磁界が印加されることになる。また、もうひとつの手段として、探針の先端近傍に電磁コイルを設置し、コイルに電流を流すことにより探針の先端およびその近傍の膜に磁場を印加することができる。後者の場合は目的に応じて磁界をON、OFFすることが可能である。

有機材料の場合、ベンゼン環の π 電子が磁気双極子を形成し易いため、ベンゼン環を多く含む剛直な分子に対しては探針走査と同時に磁界を印加することが有効である。ベンゼン環を多く含む剛直な分子としては前述の耐熱性高分子である全芳香性ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-キシレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリキノリンに対しては特に有効である。液晶材料では多くの場

合、剛直構造成分として芳香族環を含むため、高分子液晶、低分子液晶ともに磁界を印加の併用が有効である。また、無機の磁性材料では、Fe、Ni、Coなどの金属単体およびその酸化物、また、これらの合金類からなる強磁性体に対して特に有効である。さらに、強誘電体において抗電界以上の電界印加の併用が有効であると同様に、強磁性体においては抗磁界以上の磁界の印加の併用が非常に有効である。

【0017】

膜表面の走査に用いる原子間力顕微鏡の動作モードは、探針が直接膜表面に接触しないか、または間欠的に接触するダイナミックモードであっても、探針が常に膜表面に接触しているコンタクトモードでもよい。これらの動作モードの中でコンタクトモードは膜に垂直方向の力および走査方向の力を与えることが可能であり、最も膜に及ぼす影響が大きい。また、ダイナミックモードでは探針が膜に及ぼす垂直方向の力は間欠的であり、走査方向の力は小さい。上記のいずれのモードを用いるかは膜を構成する材料の強度と構成する分子の動き易さを考慮して最適なものを選択する必要がある。因みに高分子材料は一般に強度が高く、さらに動きにくいためコンタクトモードが適している場合が多い。それに対して、低分子材料ではダイナミックモードが適する場合もある。

コンタクトモードおよびダイナミックモードで探針を動作させる場合、用いるカンチレバーの硬さが膜を構成する分子や微結晶の配列結果および膜の損傷に大きく影響する。強度的に弱い材料で膜が構成される場合には、特にやわらかいカンチレバーを用いて膜の損傷を防ぐ必要がある。また、高分子膜であっても融点近傍の高温で走査する場合にはできるだけやわらかいカンチレバーを用いる必要がある。具体的には、有機材料の場合には、ダイナミックモードではバネ定数 40 N/m 以下のカンチレバーが好ましく、コンタクトモードではバネ定数 4 N/m 以下のカンチレバーが好ましい。さらに、コンタクトモードの場合にはバネ定数 0.4 N/m 以下の軟らかいカンチレバーがより好ましい。一方、無機材料の場合にはカンチレバーの硬さには特に拘らないが、バネ定数 40 N/m 以下のカンチレバーが好ましい。

膜を構成する材料が高分子である場合、前述のように、非晶性高分子では探針

を走査することで分子鎖を走査方向に配列させることができる。走査時の膜温度はガラス転移温度以上であることが好ましい場合が多いが、最も良好に配列できる温度は膜を構成する材料によって異なる。主に膜強度および分子の動き易さの温度特性によって決まってくる。また、膜が結晶性高分子の多数の微結晶で構成されている場合に、その微結晶を走査方向に配列させるためには高分子膜の非晶部のガラス転移温度以上の温度でしかも結晶部の融点より十分低い温度域で走査することが好ましい場合が多いが、前述の非晶性高分子の場合と同様、最も良好に配列できる温度は膜を構成する材料によって異なる。その材料における最適温度で走査することにより微結晶を良好に配列させることが可能である。この場合はダイナミックモードでは微結晶の配列は困難な場合が多く、コンタクトモードで動作させることが最も好ましい。一方、結晶性高分子の結晶部の融点近傍で走査することにより分子鎖を走査方向に配列させることができる。

以上、鋭利な先端形状を有する部材のひとつの例として原子間力顕微鏡を取り上げて本発明の技術を詳細に説明してきた。しかし、本発明で用いられる装置は原子間力顕微鏡に限定されるものではなく、以下に示すような装置は全て本発明に用いることができる。例えば、鋭利な先端形状を有する部材を有し、その先端を膜の極近傍に設置して先端が膜に対して力を与える機構および先端を膜面に水平に走査する機構を備えた装置を本発明に係る薄膜の製造装置あるいは加工装置として用いることができる。このような製造装置あるいは加工装置は、原子間力顕微鏡と基本的構成は類似しているが、原子間力顕微鏡のようなフィードバック機能を有している必要はない。また、上記の装置に対して鋭利な先端が膜に与える力の大きさを制御する機構を付加した装置も同じく本発明に用いることができる。さらに、1台の装置に鋭利な先端形状を有する部材を複数個備えて、大面積かつ高速な加工を可能とした上記仕様の装置も本発明に用いることができる。水平走査に関しても、探針側を駆動させるだけでなく、被加工物である薄膜側を移動させるようにしてもよい。

【0018】

【実施例】

以下に本発明の効果を実証する実施例を示すが、本発明の効果は以下に示す実

施例に用いられた材料や装置および実験条件に限定されるものではなく、本発明の「請求項」および「発明の詳細な説明」で述べられている全ての条件において成り立つものである。

【0019】

【実施例 1】

強誘電性の高分子であるフッ化ビニリデンと三フッ化エチレンのランダム共重合体 (P (VDF-TrFE)) (VDF/TrFE 共重合比 75/25) 30 mg をメチルエチルケトン (MEK) 10 ml に溶解させ、P (VDF-TrFE) 溶液を作製した。上記の溶液を導電性基板上にスピコートして薄膜を形成した。この膜を 140℃ で 1 時間加熱処理を行い、強誘電性を有するラメラ型の微結晶からなる膜厚 25 nm の薄膜を得た。この膜のガラス転移温度は -25℃、融点は 149℃ であった。ここで、ラメラ型微結晶はその c 軸が膜面内に等方的に配列されていた。原子間力顕微鏡を用いて観測した膜の表面形状を図 1 に示す。

膜を 50℃ 以上の温度に加熱した状態で、原子間力顕微鏡を用いてコンタクトモードでこの膜の表面を走査することによりラメラ微結晶の長手方向 (結晶の a 軸方向) を探針の走査方向に配列することができた。原子間力顕微鏡による配列の様子を模式的に図 2 に示す。

配列の状態は膜の温度が高い方が良好であった。一方、膜温度が高いほど、走査時の膜表面の損傷が大きいことが分かった。さらに、カンチレバーのバネ定数によっても探針の走査による膜表面の損傷の度合いが異なることが分かった。膜温度、カンチレバーのバネ定数、探針の圧力をパラメータとして鋭意検討を行った結果、上記の膜においてはバネ定数 0.2 N/m の軟らかいカンチレバーを用いて、しかも膜温度を 80℃ に加熱した状態で探針を走査することによりラメラ結晶が最も良好に配列することが分かった。上記の最適条件において走査した膜表面の原子間力顕微鏡像 (観察温度 30℃) を図 3 に示す。ラメラ結晶が走査方向に良好に配列していることが分かる。以上の様に、カンチレバーのバネ定数および膜温度を適切に設定することにより原子間力顕微鏡を用いて探針の走査方向に微結晶を配列できることが明らかになった。

【0020】

【実施例 2】

実施例 1 で用いたフッ化ビニリデンと三フッ化エチレンのランダム共重合体 (P (VDF-TrFE)) (VDF/TrFE 共重合比 75/25) 50mg をメチルエチルケトン (MEK) 10ml に溶解させ、P (VDF-TrFE) 溶液を作製した。この溶液を導電性基板上にスピコートして薄膜を形成した。この膜を 140℃ で 1 時間加熱処理を行い、強誘電性を有するラメラ型の微結晶からなる膜厚 75nm の薄膜を得た。得られた膜を 80℃ に加熱し、さらにこの膜の抗電界以上に相当する電圧 7V を膜が形成されている導電性基板とカンチレバーの間に印加しながら原子間力顕微鏡を用いてコンタクトモードで走査した。ここで、カンチレバーは図 3 で用いたと同じものを用いた。電界を併用した結果を図 4 に示す。図 4 の結果は図 3 に比べてラメラ結晶が走査方向にさらに良く配列されていることが分かる。この様に電界を併用することにより配列結果が向上する理由として、高分子強誘電体の場合、C-C 主鎖の回りの H-F 永久双極子が回転することにより主鎖がねじれ変形を起こす。これにより結晶自体も微小な変形を起こした結果、結晶が動き易くなったためと考えられる。

【0021】

【実施例 3】

実施例 2 で用いた P (VDF-TrFE) 膜 (膜厚 75nm) を 130℃ に加熱して実施例 2 と同じカンチレバーを用いて同一圧力で膜表面を走査した。ただし、この場合は探針と基板の間に電圧は印加していない。その結果、図 5 に示すように走査方向に対して直角方向に長手方向が揃った微小なラメラ結晶が形成されていた。これは、実施例 1 で示した P (VDF-TrFE) の微結晶を配列させるに最適な温度である 80℃ よりさらに高い温度に加熱することにより今度は分子鎖が動き易くなったためである。その結果、原子間力顕微鏡の探針で膜表面を走査することにより、ラメラ結晶ではなく分子鎖が走査方向に配列し、走査方向に直角に配列された新しいラメラ結晶が形成された。

【0022】

【発明の効果】

本発明の技術を用いることにより、上記の従来技術の限界を克服し、薄膜の任意の微小領域の分子または微結晶を任意の方向に配列させ、その微小領域の構造を制御することが可能である。その結果、任意の微小領域の屈折率などの光学的性質、誘電率などの電気的性質、さらには弾性率などの力学的性質を制御することが可能となる。

【0023】

【利用可能な産業分野】

本発明により薄膜の屈折率が制御される場合はその用途として光通信用フィルタやディスプレイ、また光メモリなどの分野に応用展開することができる。また、弾性率などの力学定数が制御された場合にはマイクロなサイズの各種の部品を形成する場合に有用である。また、音速を制御することにより表面波フィルタにも応用展開することができる。さらに、誘電率を制御することにより、コンデンサーなどの部品を基板内に造り込んだマイクロサイズの回路基板にも応用展開できる。以上の様に、本発明の成果は光通信分野、電子機器分野および一般の機械装置分野に広く応用展開することが可能である。これらの分野に本発明の成果を適用することにより、従来技術では実現し得なかった高性能な部品および装置を実現することができる。

【0024】

【図面の簡単な説明】

【図1】 140℃で結晶化したP(VDF-TrFE)薄膜表面の原子間力顕微鏡像(膜厚75nm)(面積10 μ m x 10 μ m)

【図2】 原子間力顕微鏡を用いたP(VDF-TrFE)微結晶の配列の模式図

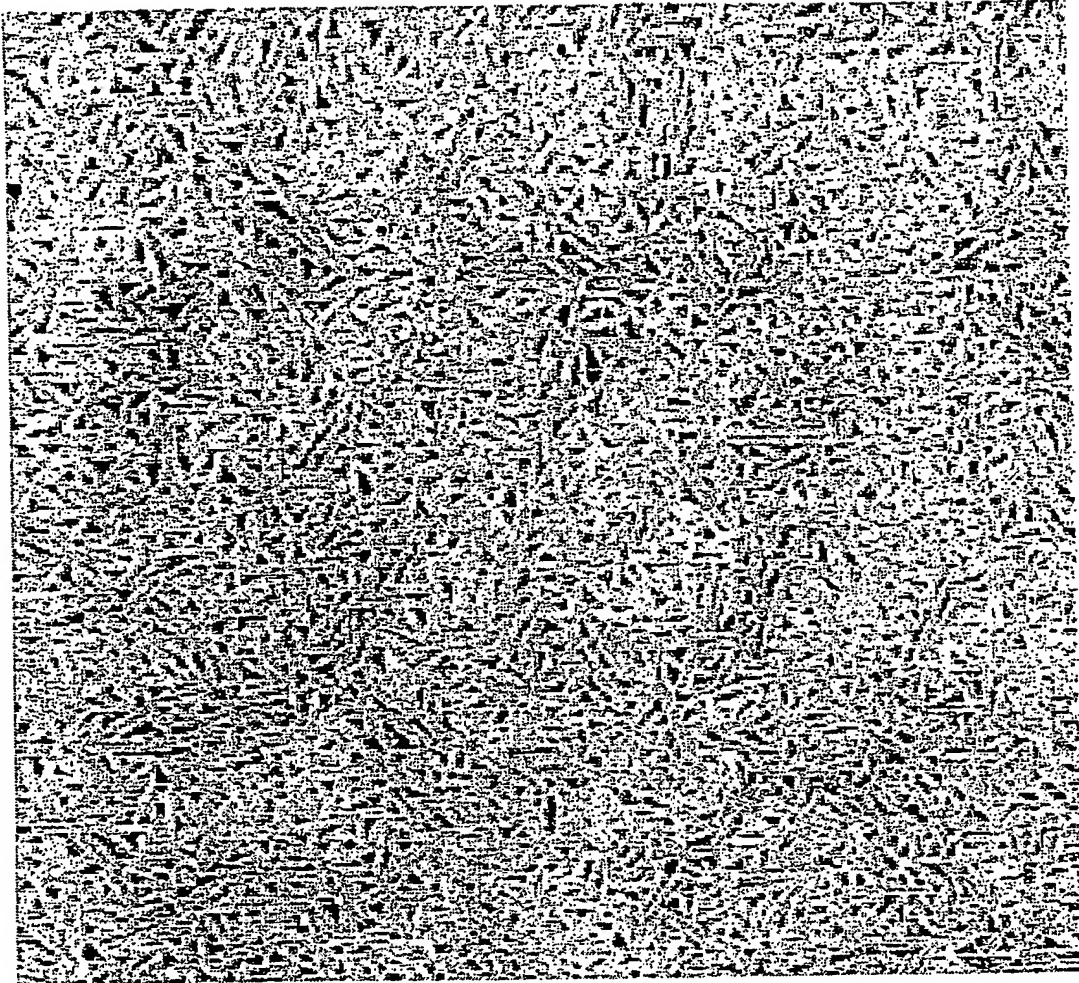
【図3】 80℃において原子間力顕微鏡を用いて配列されたP(VDF-TrFE)微結晶(膜厚25nm、面積2 μ m x 2 μ m)

【図4】 80℃において電圧7Vを印加しながら原子間力顕微鏡を用いて配列されたP(VDF-TrFE)微結晶(膜厚75nm、面積4 μ m x 4 μ m)

【図5】 130℃において原子間力顕微鏡を用いて分子鎖が配列されたP(VDF-TrFE)薄膜表面の原子間力顕微鏡像(膜厚75nm、面積2 μ m x 2 μ m)

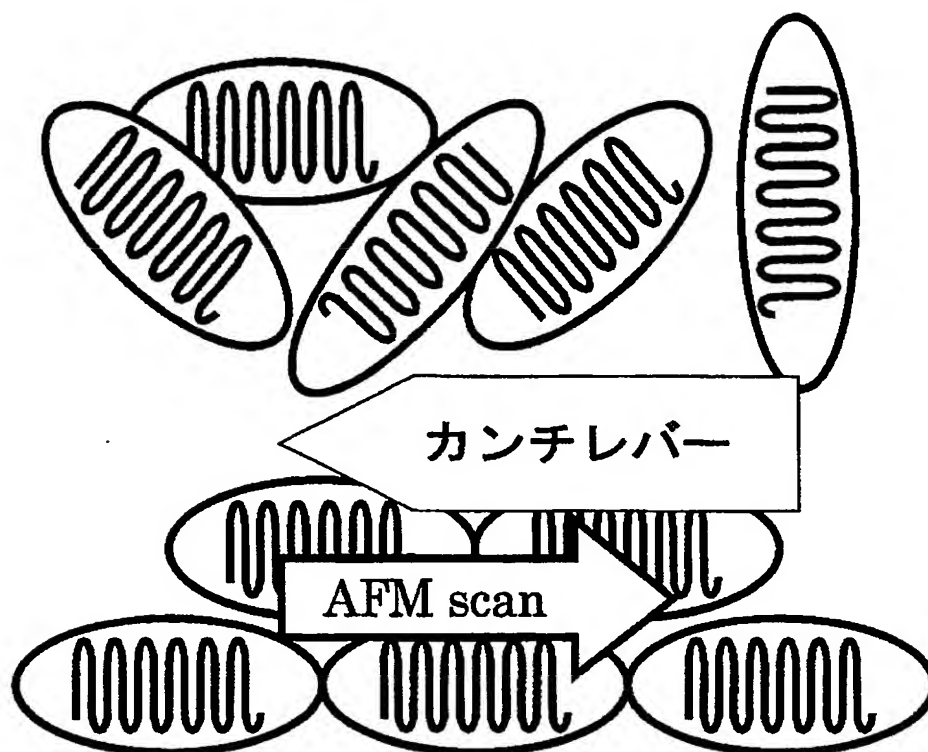
【書類名】 図面

【図 1】



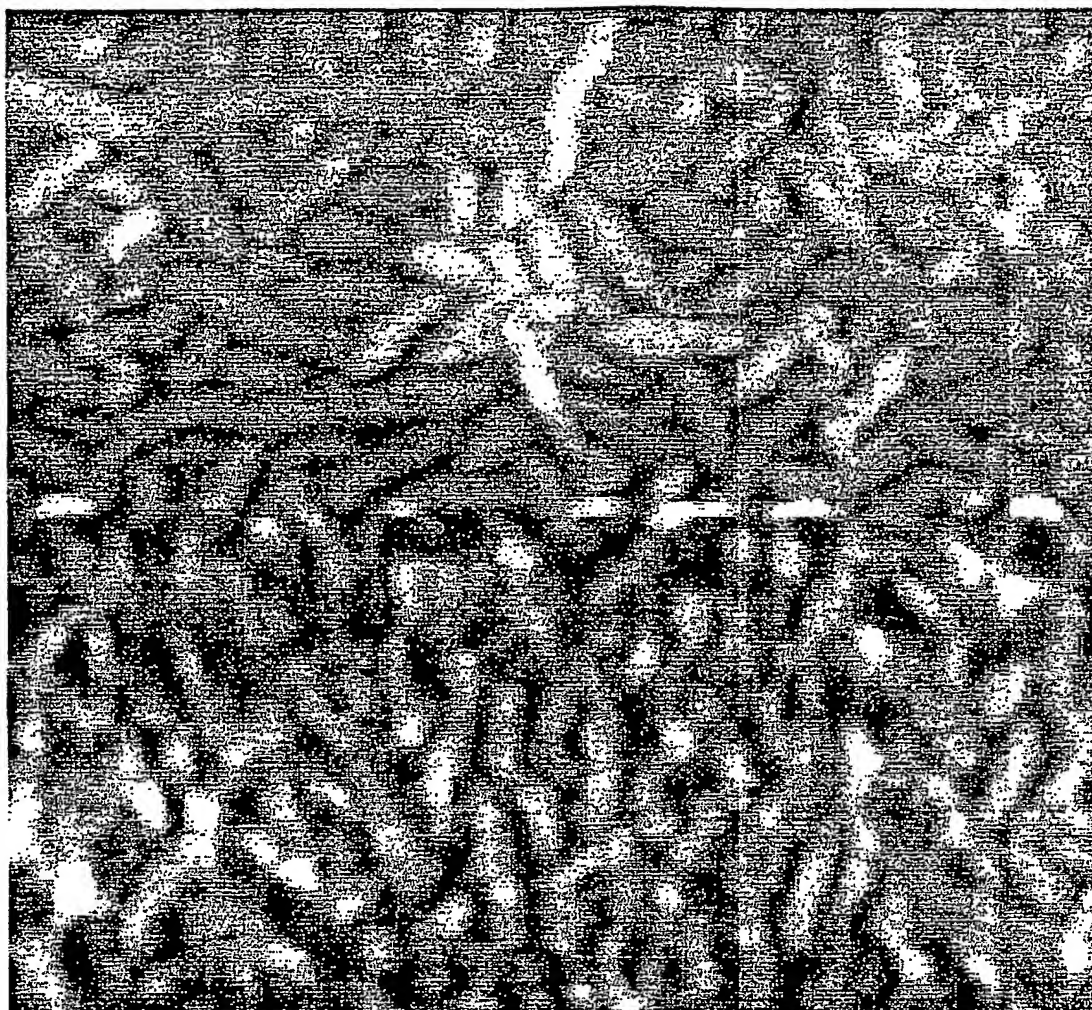
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



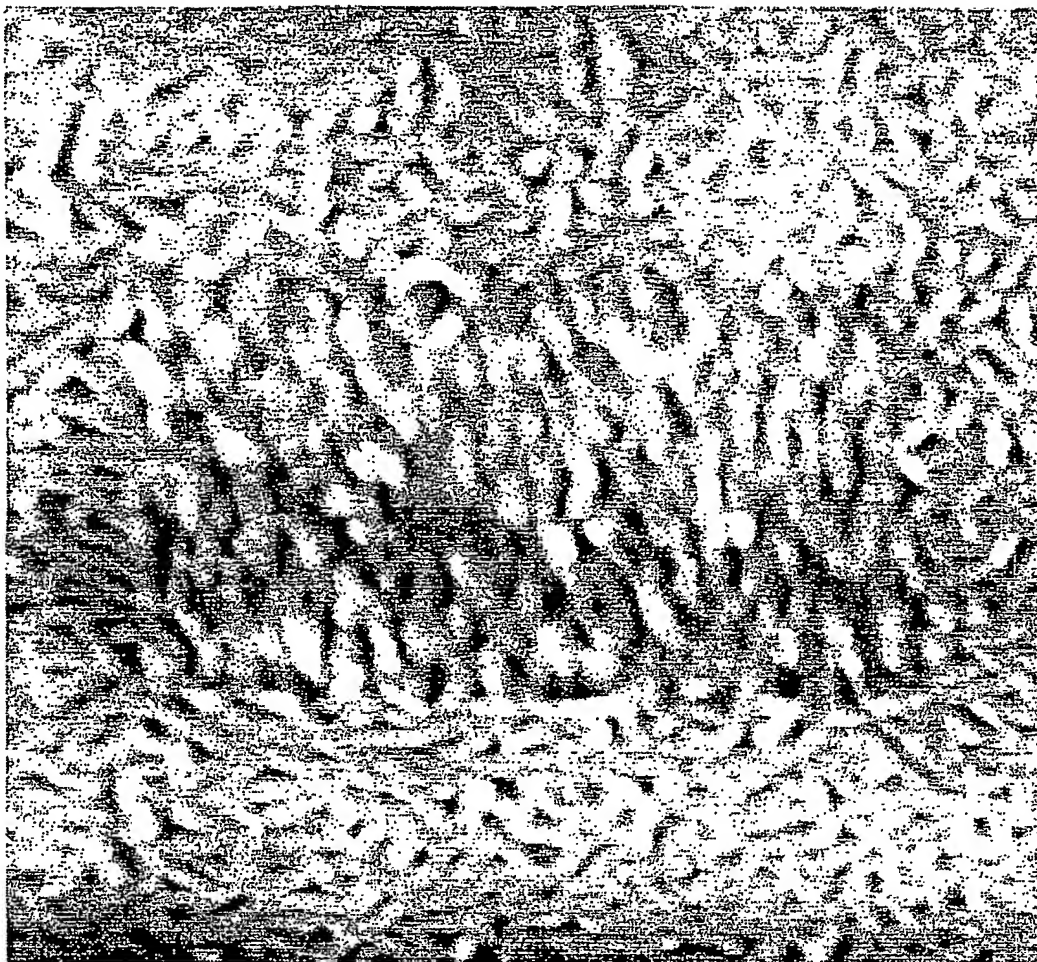
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、任意の微小な領域のみを構造制御する全く新しい薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 製膜途中または製膜後の膜全体または膜内の任意の部分について、その膜温度を非晶部のガラス転移温度以上に設定した上で、鋭利な先端形状を有する部材を用いて力を加えることにより、膜の構造を制御するようにした。本製造方法を実現する装置として、原子間力顕微鏡を用いることもできる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-307663
受付番号	20201770240
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成15年 2月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	501472283
【住所又は居所】	京都府京都市左京区一乗寺赤ノ宮町19番地
【氏名又は名称】	合資会社京都インスツルメンツ
【代理人】	申請人
【識別番号】	502383993
【住所又は居所】	京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 (財)
	京都高度技術研究所内
【氏名又は名称】	諏澤 脩

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 0 7 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 4 7 2 2 8 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市左京区一乗寺赤ノ宮町 1 9 番地

氏 名

合資会社京都インスツルメンツ